Leitfähigkeitsmessungen in Monochloressigsäure bei 65° C

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Richard Kramer
aus Ribnitz i. M.

Rostock
Carl Hinstorffs Hofbuchdruckerei
1931

Referent : Herr Professor *Dr. Walden*

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern!

Aufgabe vorliegender Experimentalarbeit war die quantitative Erforschung des Leitfähigkeitsverhaltens verschiedener Elektrolyte in Monochloressigsäure als Lösungsmittel.

Einige wenige Leitfähigkeitsmessungen sind früher bereits von Utecht im Anschluß an seine kryoskopischen Untersuchungen in diesem Medium durchgeführt worden [1]). Soweit ein Vergleich der Utecht'schen Befunde mit den Ergebnissen vorliegender Arbeit in Frage kommt, ist die Gegenüberstellung der beiderseitigen Werte an entsprechender Stelle bei Darlegung der einzelnen Meßergebnisse erfolgt.

Da nach älteren unveröffentlichten Messungen von P. Walden [2]) die substituierten Ammoniumsalze sich als ebenso typische Elektrolyte erwiesen haben wie die anorganischen Salze, und da jene Stoffe gerade bei den letzten Untersuchungen von P. Walden, H. Ulich und G. Busch [3]) in Aceton, sowie von P. Walden und E. I. Birr in Acetonitril [4]) als Lösungsmittel besonders mannigfache Erscheinungen geliefert haben, so wurde diese Körperklasse zum Ausgangspunkt der Untersuchungen gemacht. Außer diesen mono-, di-, tri- und tetra-substituierten Ammoniumverbindungen als Pikrat, Chlorid, Perchlorat, Monochloracetat, Trichloracetat und Bromacetat — Pikrate, Bromacetate und Trichloracetate werden solvolysiert [5]) — wurden die Alkalimetalle in ihren Verbindungen als Chlorid, Perchlorat, Chloracetat, Trichloracetat und Bromacetat gemessen, von den Alkalierdmetallen das Barium als Bariumperchlorat, ferner die freie Pikrinsäure, Diphenylguanidin (unter der Annahme quantitativer Umsetzung mit dem Solvens zum entsprechenden Chloracetat) und dessen Pikrat.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden bei 65 Grad Celsius durchgeführt. Anschließend sind einige Salze bei der er-

---

1) Utecht, Die Monochloressigsäure als Lösungsmittel in der Kryoskopie; Diss. phil. Rostock 1922.

2) 1912/1913.

3) Zeitschr. f. physikal. Chemie. 123/1926. 429.

4) Ebenda. 144/1929. 269.

5) Ueber Erscheinung der Solvolyse vgl. Seite 30.

höhten Temperatur von 125° C untersucht worden, während Nachprüfungen der in der Literatur gefundenen Dichteangaben [6]) und Bestimmungen der Viskosität den Abschluß bildeten.

I. Apparatur und Verfahren.

a) Vorbehandlung des Lösungsmittels.

Die zur Verwendung gelangte Monochloressigsäure war ein von der Firma Kahlbaum unter der Bezeichnung „reinst, für wissenschaftliche Zwecke" bezogenes Präparat. In dem Bestreben, bei den nachfolgenden Messungen der Salzlösungen möglichst hohe Verdünnungen zu erreichen, ohne die Ergebnisse durch hohe Korrektur infolge zu großer Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels beeinträchtigt zu wissen, mußten die Bemühungen dahin gehen, eine Säure von größtmöglichem Reinheitsgrad zu gewinnen. Bei der stark hygroskopischen Substanz war natürlich das Hauptaugenmerk auf eine wirksame Entwässerung zu richten. Versuche, dieses Ziel durch wiederholte Destillation unter Atmosphärendruck zu erreichen, konnten — auch unter Zusatz verschiedener wasserentziehender Mittel, wie Phosphorpentoxyd [7]) und wasserfreies Magnesiumperchlorat [8]), und unter Verwerfung großer Vorläufe und Rückstände — in keiner Weise befriedigen. Als großer Nachteil dieser Destillation, die schon bei Verwendung von nur 1 kg Säure sich auf 6—8 Stunden erstreckte, traten ziemlich starke Zersetzungserscheinungen auf, die sich in Braun- bis fast Schwarzfärbung der letzten Anteile äußerten. Da bei dieser Zersetzung ein Angriff auf die Karboxylgruppe unter Freiwerden der Bestandteile des Wassers anzunehmen ist, so konnte die Eigenleitfähigkeit nicht unter den Wert von $1{,}10 \cdot 10^{-6}$ herabgedrückt werden.

Ganz ähnliche Werte fand Utecht bei seinen Arbeiten für die spezifische Leitfähigkeit der reinen Säure. Auch er kommt dabei zu dem Schluß, daß bereits ein geringer Prozentsatz an Feuchtigkeit die Eigenleitfähigkeit ganz wesentlich beeinflußt.

---

6) Vgl. Seite 28.

7) Vakuumdestillation der Säure mit Phosphorpentoxyd gibt das Anhydrid der Säure. Bischoff, Walden. B. 27. 2949.

8) Darst.: Journal of the Amer. Chem. Soc. 1922 Vol. 44. 2255.

In der nun folgenden Behandlung wurde darum einerseits zur Vakuumdestilation und andererseits — um Gleichmäßigkeit und leichtere Regulierbarkeit der Destillationsgeschwindigkeit zu erreichen — zu elektrischer Beheizung des Kolbens übergegangen. Nach fünf- bis sechsmaliger Destillation, ebenfalls unter Abnahme erheblicher Vorläufe, konnten nunmehr Leitfähigkeitswerte erreicht werden, die im günstigsten Falle von der Größe 2.10^{-7} waren.

b) Die Destillationsapparatur.

Nachdem die Vordestillation, wobei in einfachster Weise zwei Fraktionierkolben von zwei Litern Fassungsvermögen mit durch Schliff einsetzbarer Kapillare wechselseitig vertauscht werden konnten, erledigt waren, wurde die Substanz nunmehr im Hauptkolben aufgefangen. Auf sein Abflußrohr konnte eingeschliffen das Verteilungsstück mit drei Abflüssen und dem Evakuieransatz gesetzt werden. Diese Anordnung ermöglichte die nochmalige Abnahme eines Vorlaufes vor jeder Meßreihe, sowie Füllung von Leitfähigkeitsgefäß und Kölbchen für die Stammlösung. Da der große Kolben Substanz für etwa 4—6 Meßreihen enthielt, so mußte derselbe nach Entnahme von Lösungsmittel bis zur nächsten Destillation gut gegen die Atmosphäre gesichert werden. Es wurden darum während der Messung die Ansätze des Verteilungsstückes, auf die gleichzeitig die Pyknometergefäße für die Dichtebestimmung und das Viskosimeter eingeschliffen waren, durch Kappen luftdicht verschlossen. Wenn der Evakuieransatz mit einer Absorptionsanlage für Feuchtigkeit und Kohlensäure verbunden wurde, so konnte die Säure in dem Destillierkolben lange Zeit brauchbar erhalten werden. Die beim Füllen der Vorlagen angesaugte Luft hatte die gleiche Sicherungsanlage zu passieren. Um während der Destillation einerseits ein frühzeitiges Auskristallisieren der Substanz im Abflußrohr, andererseits einen Uebertritt in die vorgelegten Gefäße in noch teilweise dampfförmigem Zustande zu unterbinden, war das Abflußrohr mit einem Kühlmantel überzogen, der mit Aceton-Dämpfen beheizt wurde. Auf diese Weise gelangte die Säure bis nahe an den Festpunkt gekühlt in die Vorlagen.

c) Die Herstellung der hohen Verdünnungen.

In den etwa 100 ccm fassenden Kolben für die Stammlösung wurden etwa 10 mgr des betreffenden Salzes mit

einer Bunge-Mikrowaage eingewogen und der Kolben sodann etwa bis zur Hälfte mit Chloressigsäure gefüllt. Gleichzeitig wurde das Leitfähigkeitsgefäß mit etwa 30—40 ccm des Lösungsmittels beschickt und, nach Feststellung der Eigenleitfähigkeit, aus der Stammlösung kleine Portionen zugesetzt. Durch Verfolgung des Gewichtes von Kölbchen mit Stammlösung ließ sich dann die Konzentration im Leitfähigkeitsgefäß fortlaufend errechnen. Nach Verbrauch der Stammlösung wurden die höheren Konzentrationen durch direkte Zuwaage des Salzes aus dem Wägeröhrchen hergestellt.

d) Das Leitfähigkeitsgefäß.

Das Leitfähigkeitsgefäß, ein Gefäß in zylindrischer Form von etwa 15 cm Länge und 4 cm Durchmesser, war im unteren Teil, der zur Aufnahme der Elektroden diente, leicht verjüngt. Die beiden Elektroden aus schwach platiniertem Platinblech wurden von starkem Platindraht gehalten, der, seinerseits mit Kupferdraht verschweißt, durch Glasrohr isoliert, im oberen Teil durch das Gefäß geführt war. Im oberen Drittel des Gefäßes zweigte in stumpfem Winkel ein geräumiger Schenkel ab, der der Vermischung des Gefäßinhaltes mit der zugesetzten Stammlösung durch wiederholtes Umkippen diente. Der abzweigende Schenkel war durch eingeschliffenen Glasstopfen verschließbar. Dem Druckausgleich im Gefäß diente eine weitere Durchführung durch den oberen Teil, die wieder mit einer der schon oben erwähnten Absorptionsanlagen verbunden war.

Die Zellkonstante wurde mit $^1/_{500}$—$^1/_{1000}$ normalen Kaliumchlorid-Lösungen ermittelt und bei 18° C, unter Zugrundelegung der von Kohlrausch angegebenen Werte [9]) zu 0,0835 gefunden. Diese Größe resultierte als Mittelwert einer Reihe von gut übereinstimmenden Messungen. Im Verlaufe der Arbeiten wurde die Konstante mehrfach nachgeprüft und bestätigt gefunden. Nach jeder Meßreihe wurde umgehend, zur Vermeidung des Kristallisierens im Gefäß, das den Elektrodenabstand geändert hätte, der Inhalt entleert, das Gefäß mit Alkohol und trockenem Aether ausgespült und sodann bei erhöhter Temperatur längere Zeit getrocknet. Für die Reinigung des Gefäßes genügte auch wiederholtes Aus-

9) Kohlrausch-Holborn: Das Leitvermögen der Elektrolyte. Tabellen.

spülen mit Wasser und Nachspülen mit Leitfähigkeitswasser; doch mußte bei diesem Verfahren erheblich mehr Zeit auf das Trocknen des Gefäßes verwandt werden. Die einzelnen Lösungen wurden in einem größeren Kolben gesammelt, der wieder gegen Feuchtigkeit geschützt war, und dessen Inhalt später durch wiederholte Vakuumdestillation, entsprechend der ursprünglichen Säure, aufgearbeitet wurde.

e) Die Meßmethode.

Zur Widerstandsbestimmung diente die Methode der Brückenschaltung, wie sie von Kohlrausch angegeben [10]) und von Ulich [11]) verbessert worden ist. Diese Anordnung hat sich im hiesigen Institut bei früheren Leitfähigkeitsmessungen [12]) als äußerst zuverlässig erwiesen. Die als Vergleichswiderstände benutzten Rheostaten von zusammen 111 000 Ohm waren mit von der physikalisch-technischen Reichsanstalt geeichten Normalwiderständen verglichen. Die vorhandenen geringen Differenzen wurden bei den Messungen berücksichtigt. Die Eichung des Platin-Iridium-Brückendrahtes geschah nach Kohlrausch-Holborn [13]). Die bei der Kalibrierung ermittelten Werte wurden jedoch nur benutzt, wenn das Tonminimum in größerer Entfernung von der Brückenmitte gelegen war. In allen anderen Fällen wurden bei jeder Messung die beiden Brückenabschnitte mit Hilfe eines Steckkontaktes vertauscht, dadurch die wahre Brückenmitte ermittelt und die Einstellwerte darauf umgerechnet [14]). Durch Zuschaltung von zwei Drehkondensatoren, die durch einen Kommutator sowohl parallel dem Widerstandsgefäß als auch dem Rheostaten vorgeschaltet oder nur teilweise geschaltet werden konnten, war das Tonminimum stets auf $^1/_{10}$ mm genau abzugreifen.

II. Die Meßergebnisse.

Zur Untersuchung gelangten die nachstehend aufgeführten Verbindungen:

---

10) Kohlrausch-Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte.

11) Ulich, Zeitschr. f. phys. Ch. 115/1925, 377.

12) Walden, Ulich, Buch, Zeitschr. f. phys. Ch. 123/1926, 429.

13) Kohlrausch-Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte.

14) Kohlrausch, Lehrbuch d. prakt. Physik, 1923. 516.

1. Tetramethylammoniumchloracetat (gebildet durch Solvolyse [15]) des eingewogenen entspr. Pikrates),
2. Tetramethylammoniumchlorid,
3. Tetramethylammoniumperchlorat,
4. Tetraäthylammoniumchloracetat (Solvolyse des Pikrates),
5. Tetraäthylammoniumchlorid,
6. Tetraäthylammoniumperchlorat,
7. Tetrapropylammoniumchloracetat (Solv. d. Pikr.),
8. Mono-iso-amylammoniumchloracetat („ „ „),
9. Di-iso-amylammoniumchloracetat („ „ „),
10. Tri-iso-amylammoniumchloracetat („ „ „),
11. Tetra-iso-amylammoniumchloracetat („ „ „),
12. Diphenylguanidinchloracetat (Solvolyse des Pikrates und Bildung aus Diphenylguanidin mit dem Solvens),
13. Kaliumchloracetat (als Neutralsalz, saures Salz, durch Solvolyse von Kaliumpikrat, Kaliumbromacetat und Kaliumtrichloraectat),
14. Kaliumchlorid,
15. Natriumchloracetat (Solvolyse des Pikrates),
16. Natriumchlorid,
17. Lithiumperchlorat,
18. Bariumperchlorat,
19. Pikrinsäure,
20. Lithiumchloracetat (Solvolyse des Pikrates),
21. Lithiumchlorid.

In Aussicht genommen war noch die Untersuchung einiger weiterer Verbindungen, doch mußte dieselbe in Anbetracht des besonderen Verhaltens dieser Salze in dem Solvens unterbleiben. — Es handelte sich um:

Kaliumjodid. Das Salz wird unter rötlich-violetter Färbung der Lösung zersetzt.

Kaliumchlorat. Das Salz wird unter gelblicher Färbung der Lösung zersetzt.

Kaliumbromid. Das Salz ist etwas schwerer löslich und liefert zwar eine klare Lösung, bei der jedoch eine Zersetzung sich durch das Auftreten der Dämpfe von HBr (oder HCl) kundtut, indem eine über die Lösung gebrachte Silbernitratlösung sich in typischer Weise trübt. Schon durch den Geruch ist die Zersetzung wahrnehmbar.

Ferrocyankalium. Das Salz zersetzt sich gleichfalls, wobei erst eine schmutzig-grüne Farbe auftritt, die sehr bald

15) Ueber Erscheinung der Solvolyse vgl. Seite 30.

in tiefes Blau übergeht (Berlinerblau ?). Entwickelung von Blausäuredämpfen.

Cadmiumjodid. Das Salz ist sehr schwer löslich, zersetzt sich aber dabei und gibt eine rötlich-violette Färbung.

Quecksilberjodid. Das Salz ist bei der Meßtemperatur von 65° sehr schwer löslich. Erwärmt man auf etwas über 100 Grad, so verfärbt sich das Salz hellgelb und geht in etwas größerer Menge in Lösung. Beim Abkühlen der Lösung fällt der größte Teil als rotes Salz wieder aus. Bei durchgeführten Leitfähigkeitsmessungen im Verdünnungsbereich von etwa 30 000 Litern bis hinauf zu den größtmöglichen Konzentrationen — etwa 5000 Ltr. — ergab sich, daß das Salz den Strom entweder in minimalem Betrage leitet, oder in dem Solvens sogar als Nichtelektrolyt angesprochen werden muß.

Quecksilberchlorid. Das Salz löst sich nur langsam, aber, entsprechend anderen Chloriden, scheinbar ohne Zersetzung und in für Meßzwecke genügender Menge. Die Lösungen, in Konzentrationen bis zu etwa 500 Ltr., ergaben gleich dem Jodid keine elektrolytische Leitfähigkeit.

Sämtliche Messungen wurden zunächst bei der Temperatur von 65 Grad durchgeführt. Daran anschließend wurden dann noch die beiden nachstehenden Salze bei der erhöhten Temperatur von 125 Grad gemessen:

1. Tetraäthylammoniumchloracetat (Solvolyse des Pikrates),
2. Tetraäthylammoniumchlorid.

Wiederholt angestellte Nachprüfungen erwiesen die Reproduzierbarkeit der einzelnen Messungen.

Im folgenden mögen kurze tabellarische Zusammenstellungen die Meßergebnisse für jedes einzelne Salz darlegen. In den Tabellen gibt C die Konzentration in Mol pro Liter an, λ die Aequivalentleitfähigkeit unter Berücksichtigung der Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels. Pi = Pikrat, ClAc = Chloracetat. Jeder Tabelle vorangesetzt ist eine kurze Angabe über die Darstellung des Präparates.

a) Messungen bei 65° C.

1. *Tetramethylammoniumchloracetat* (2 Meßreihen).
Formel: $(CH_3)_4 . N[ClCH_2COO]$ Mol.-Gew.: 167,589.
Eingewogen wurde das entsprechende Pikrat und vollständige Solvolyse angenommen.

Formel: $(CH_3)_4N.[C_6H_2(NO_2)_3O]$; Mol.-Gew.: 302,14.
Darstellung: Zeitschr. f. physikal. Chemie 123. Bd. 5/6. 1926.

Tabelle 1.

Meßreihe	λ	$c \cdot 10^8$	% Korrektur
a	30,80	0,1432	7,7
b	30,60	0,1263	9,0
a	28,50	0,2456	5,0
b	26,16	0,4399	3,2
b	17,64	2,029	
b	14,36	6,092	

2. *Tetramethylammoniumchlorid* (1 Meßreihe Tab. 2).
Formel: $(CH_3)_4N.Cl$; Mol.-Gew.: 109,564.

Tabelle 2.

λ	$c \cdot 10^8$	% Korr.
32,86	0,07757	7,74
31,70	0,1260	5,07
29,89	0,1903	
29,51	0,2286	
28,50	0,3054	
27,10	0,4318	
24,39	0,6756	
23,51	0,9466	
17,25	3,196	
14,64	6,363	

3. *Tetramethylammoniumperchlorat* (2 Meßreihen Tab. 3).
Formel: $(CH_3)_4N.ClO_4$; Mol.-Gew.: 173,564.
Darst.: Zeitschr. f. physikal. Ch. 123/1926. 443.

Tabelle 3.

Meßr.	λ	$c \cdot 10^8$	% Korr.
a	33,30	0,1111	7,8
a	31,94	0,1619	6,1
a	30,48	0,2177	4,87
a	28,72	0,2988	
a	26,82	0,4028	
a	24,57	0,5733	
a	22,74	0,7749	
b	14,69	2,526	
b	12,68	4,671	

4. *Tetraäthylammoniumchloracetat* (2 Meßreihen Tab. 4).
Formel: $(C_2H_5)_4N.[OOC.CH_2Cl]$; Mol.-Gew.: 223,636.

Eingewogen wurde das entsprechende Pikrat unter Annahme vollständiger Solvolyse.
Formel des Pikrates: $(C_2H_5)_4N.Pi$. Mol.-Gew.: 358,21.
Darst.: Zeitschr. f. phys. Ch. 123/1926. 438.

Tabelle 4.

Meßr.	λ	c · 10^3	% Korr.
b	31,12	0,06125	9,43
a	30,48	0,06635	8,58
a	30,16	0,1169	5,18
b	29,80	0,1442	4,43
a	28,59	0,2467	
b	28,16	0,3088	
a	27,87	0,3400	
a	26,84	0,4841	
a	24,37	1,007	
a	21,73	2,502	
a	20,47	4,048	
a	17,89	8,802	

5. *Tetraäthylammoniumchlorid* (2 Meßreihen Tab. 5).
Formel: $(C_2H_5)_4N.Cl$; Mol.-Gew.: 165,628.
Darst.: Zeitschr. f. phys. Ch. 123/1926. 441.

Tabelle 5.

Meßr.	λ	c · 10^3	% Korr.
b	28,05	0,08191	8,90
a	27,26	0,1380	9,40
b	26,89	0,1634	4,88
a	26,20	0,2268	9,0
a	25,53	0,3184	4,6
a	24,43	0,5235	
a	23,33	0,7163	
a	22,17	1,015	
a	21,51	1,204	

6. *Tetraäthylammoniumperchlorat* (1 Meßreihe Tab. 6).
Formel: $(C_2H_5)_4N.ClO_4$; Mol.-Gew.: 229,628.
Darst.: Zeitschr. f. phys. Ch. 123/1926. 441.

Tabelle 6.

λ	c · 10^3	% Korr.
29,17	0,1215	9,7
28,09	0,1707	7,41
27,29	0,2195	6,09
26,36	0,2803	4,94
25,32	0,3617	
24,84	0,4432	
24,15	0,5785	
20,78	1,052	
18,11	2,222	
15,04	4,927	
13,38	10,09	

7. *Tetrapropylammoniumchloracetat* (1 Meßreihe Tab. 7). Formel: $(C_3H_7)_4N \,.\, [OOC \,.\, CH_2Cl]$; Mol.-Gew.: 279,708. Eingewogen wurde das entsprechende Pikrat und vollständige Solvolyse angenommen.
Formel des Pikrates: $(C_3H_7)_4N \,.\, Pi$; Mol.-Gew.: 414,27.
Darst.: Zeitschr. f. phys. Ch. 123/1926. 443.

Tabelle 7.

λ	c · 10^3	% Korr.
26,88	0,09727	10,28
26,07	0,1400	9,60
25,55	0,1916	7,33
25,25	0,2739	5,30
24,55	0,3225	
23,69	0,3508	
21,23	1,717	
19,35	3,490	
17,95	6,503	

8. *Mono-iso-amylammoniumchloracetat* (1 Meßr. Tab. 8). Formel: $(iso\text{-}C_5H_{11})NH_3 \,.\, OOC \,.\, CH_2Cl$; Mol.-Gew.: 181,596. Eingewogen wurde das entsprechende Pikrat und vollständige Solvolyse angenommen.
Formel des Pikrates: $(iso\text{-}C_5H_{11})NH_3 \,.\, Pi$; Mol.-Gew.: 316,160.
Darst.: Zeitschr. f. phys. Ch. Cohen-Festband 1927. 501.

Tabelle 8.

λ	c · 10^3	% Korr.
19,95	0,2211	7,94
19,32	0,2645	6,93
18,35	0,3298	5,91
15,78	0,6080	
14,68	0,8517	
9,860	3,497	
7,956	7,316	

9. *Di-iso-amylammoniumchloracetat* (1 Meßreihe Tab. 9). Formel: $(iso\text{-}C_5H_{11})_2 . NH_2 . ClAc$; Mol.-Gew.: 251,696. Eingewogen wurde das entsprechende Pikrat und vollständige Solvolyse angenommen.
Formel des Pikrates: $(iso\text{-}C_5H_{11})_2 . NH_2 . Pi$; Mol.-Gew.: 386,240.
Darst.: Zeitschr. f. phys. Ch. Cohen-Festband 1927. 504.

Tabelle 9.

λ	c · 10^3	% Korr.
24,50	0,1116	10,9
23,12	0,1523	8,78
22,18	0,1939	7,3
21,18	0,2325	6,43
19,93	0,3451	
18,72	0,4977	
13,48	2,307	
11,71	4,092	
9,902	7,766	

10. *Tri-iso-amylammoniumchloracetat* (1 Meßr. Tab. 10). Formel: $(iso\text{-}C_5H_{11})_3NH . ClAc$; Mol.-Gew.: 321,76.
Eingewogen wurde das entsprechende Pikrat und vollständige Solvolyse angenommen.
Formel des Pikrates: $(iso\text{-}C_5H_{11})_3NH . Pi$; Mol.-Gew.: 456,324.
Darst.: Zeitschr. f. phys. Ch. Cohen-Festband 1927. 505.

Tabelle 10.

λ	c · 10^3	% Korr.
25,22	0,08742	10,5
24,50	0,1217	8,0
23,46	0,1721	6,04
22,50	0,2551	
21,96	0,3256	
18,75	0,9519	
16,43	2,383	
14,43	5,238	

11. *Tetra-iso-amylammoniumchloracetat* (1 Meßr. Tab. 11).
Formel: $(iso\text{-}C_5H_{11})_4N \cdot ClAc$; Mol.-Gew.: 391,836.
Eingewogen wurde das entsprechende Pikrat und vollständige Solvolyse angenommen.
Formel des Pikrates: $(iso\text{-}C_5H_{11})_4N \cdot Pi$; Mol.-Gew.: 526,40.
Darst.: Zeitschr. f. phys. Ch. Cohen-Festband 1927. 508.

Tabelle 11.

λ	$c \cdot 10^3$	% Korr.
24,82	0,1120	8,46
24,47	0,1440	6,76
24,39	0,1772	5,61
23,46	0,2673	
19,32	1,760	
17,49	4,236	

12. *Diphenylguanidinchloracetat* (4 Meßreihen).
Formel: $(C_6H_5NH)_2 : C : NH_2 \cdot ClAc$; Mol.-Gew.: 305,612.
Eingewogen wurde für die ersten beiden Meßreihen das entsprechende Pikrat und vollständige Solvolyse angenommen (Tab. 12).
Formel des entspr. Pikrates: $(C_6H_5NH)_2 : C : NH_2 \cdot Pi$; Mol.-Gew.: 440,176.
Darst.: Zeitschr. f. phys. Ch. 123/1926. 447.

Tabelle 12.

Meßreihe	λ	$c \cdot 10^3$	% Korr.
a	29,65	0,1540	6,48
b	29,25	0,2213	6,56
a	29,07	0,2327	
b	28,69	0,2677	5,59
b	28,40	0,3099	
a	28,31	0,3330	
b	28,13	0,3742	
b	27,92	0,4331	
a	27,70	0,4575	
b	27,52	0,5395	
b	24,05	1,709	
b	20,93	4,195	
b	19,40	6,455	

Für zwei weitere Meßreihen wurde das Diphenylguanidin eingewogen und angenommen, daß die freie Base sich mit dem Solvens quantitativ zu Chloracetat umsetzt (Tab. 13).

Tabelle 13.

Meßr.	λ	$c \cdot 10^3$	% Korr.
a	30,70	0,1020	6,87
a	30,00	0,1755	
b	29,65	0,1876	
a	28,90	0,3062	
b	28,45	0,3901	
a	26,90	0,6753	
b	26,87	0,7550	
a	25,75	1,005	

13. *Kaliumchloracetat* (7 Meßreihen).
Formel: $K[ClCH_2.COO]$; Mol.-Gew.: 132,576.
Eine Meßreihe mit dem Neutralsalz. Tabelle 14.
Darst.: Annalen 102/9.

Tabelle 14.

λ	$c \cdot 10^3$	% Korr.
18,27	0,1830	9,39
15,02	0,4200	5,21
13,07	0,7050	
11,28	1,168	

Für eine weitere Meßreihe wurde das saure Salz eingewogen in der Annahme, daß das eine Molekül freier Säure dieses Salzes sich mit dem Solvens vereinigt unter entsprechender Vermehrung der Menge des Lösungsmittels. Tabelle 15.

Formel: $\begin{bmatrix} ClCH_2.COOK \\ ClCH_2.COOH \end{bmatrix}$ Mol.-Gew.: 227,06.
Darst.: Annalen 102/9.

Alle Werte der Tabelle 15 sind umgerechnet auf das neutrale Salz.

Tabelle 15.

λ	$c \cdot 10^3$	% Korr.
18,97	0,1503	9,94
16,96	0,2618	6,60
15,26	0,4054	
12,14	0,9036	
10,20	1,581	
4,91	14,59	

Für zwei weitere Meßreihen wurde das entsprechende Pikrat eingewogen und vollständige Solvolyse angenommen Tabelle 16.

Formel: $K.[OC_6H_2(NO_2)_3]$; Mol.-Gew.: 267,14.
Darst.: Zeitschr. f. phys. Ch. 144/1929. 288.

Tabelle 16.

Meßr.	λ	c · 10^3	% Korr.
a	20,80	0,1034	10,6
b	17,53	0,2261	8,28
a	17,20	0,2642	5,39
a	16,20	0,3301	
b	15,10	0,4280	5,27
a	13,60	0,6374	
b	12,89	0,7281	
a	11,35	1,125	
b	11,26	1,109	

Für zwei weitere Meßreihen wurde das Trichloracetat eingewogen unter Annahme vollständiger Solvolyse. Tabelle 17.
Formel: $CCl_3.COOK$; Mol.-Gew.: 201,48.

Tabelle 17.

Meßr.	λ	c · 10^3	% Korr.
a	20,25	0,1093	11,75
a	18,64	0,1893	7,73
a	15,46	0,3955	
a	13,25	0,6743	
b	9,194	1,068	
b	7,036	4,860	
b	5,463	11,27	

Eine weitere Meßreihe wurde durchgeführt mit Kalium-Bromacetat und vollständige Solvolyse angenommen. Tabelle 18.
Formel: $CH_2Br.COOK$; Mol.-Gew.: 177,036.
Darst.: Analog dem entsprechenden Chloracetat.

Tabelle 18.

λ	c · 10^3	% Korr.
17,84	0,1983	7,46
17,16	0,2563	6,11
16,03	0,3248	5,20
14,94	0,4154	
13,74	0,5732	
11,97	0,9026	
7,674	3,858	
4,87	15,55	

Das saure Kaliumchloracetat ist eines der wenigen Salze, deren Leitfähigkeit in Chloressigsäure bereits von Utecht gemessen wurde. — Aufstellung 18a gibt die von ihm gefundenen Werte.

Tabelle 18a.

λ	$c \cdot 10^3$
6,1	4,46
5,1	10,70
3,7	44,00

Die beiden oberen λ-Werte liegen ein wenig tiefer als die Kurve, wie sie sich aus den Messungen im Rahmen vorliegender Arbeit ergeben hat; der dritte Wert dagegen fällt mit ihr zusammen. Eine Divergenz beider Kurven, besonders im Gebiet höherer Verdünnungen, ist schon zu erwarten, da die Utecht'schen Messungen im Falle des Kaliumchloracetates bei 62,4° durchgeführt wurden, meine dagegen bei 65° C.

14. *Kaliumchlorid* (3 Meßreihen Tab. 19).
Formel: KCl; Mol.-Gew. 74,56.
Darst.: Reinstes Kahlbaum'sches Präparat wurde wiederholt aus siedendem Wasser umkristallisiert und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Tabelle 19.

Meßr.	λ	$c \cdot 10^3$	% Korr.
a	20,00	0,1221	8,24
b	17,60	0,1919	6,00
a	16,30	0,2567	5,2
a	14,68	0,3592	
b	13,01	0,5379	
a	10,95	0,9053	
a	7,532	1,866	
c	4,50	6,89	
c	3,85	13,91	

Die Leitfähigkeit des Kaliumchlorids wurde auch bereits von Utecht gemessen. Folgende Aufstellung gibt die von ihm ermittelten Werte wieder.

Tabelle 19a.

λ	$c \cdot 10^3$
4,9	4,88
3,8	13,80
2,6	51,00

Der oberste Wert von Utecht liegt etwas tiefer, die beiden anderen fallen mit meinen Messungen zusammen. — Die Meßtemperatur betrug bei Utecht 63,6° C.

Am Schluß seiner Leitfähigkeitsmessungen mit KCl vergleicht Utecht die daraus ermittelten Werte für den Dissoziationsgrad $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ mit dem Dissoziationsgrad, wie er sich für das gleiche Salz in anderen Solventien mit anderen Dielektrizitätskonstanten ergibt. Er kommt dabei u. a. zu gleichen α-Werten in der Chloressigsäure und in Methylalkohol, trotz der verschiedenen Größen für die DK.

Tabelle 19b.

Dissoziationsgrad $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ *von KCl in Methylalkohol und Monochloressigsäure.*

Solvens	DK	α bei v = 100 Ltr.	α bei v = 200 Ltr.
Methylalkohol	35,4	0,76	0,80
Chloressigsäure	20,0	0,72	0,85

Für diesen im Vergleich zu der höheren DK des Methylalkohols unverhältnismäßig hohen α-Wert in der Chloressigsäure gibt Utecht drei Möglichkeiten der Erklärung, und zwar

1. den stark acidativen Charakter der Chloressigsäure,
2. eine vermehrte Leitfähigkeit, hervorgerufen durch elektrisch geladene Moleküle, und
3. einen zu niedrig extrapolierten Wert für die Aequivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung.

Inwieweit die beiden ersten Möglichkeiten mitgewirkt haben, kann hier wohl nicht ohne weiteres entschieden werden. Was jedoch den λ_∞-Wert betrifft, so ist dieser von Utecht mit einem Betrage von nur 5,8 erheblich zu niedrig eingesetzt, da bei ihm die Verdünnung für die Messungen nur bis auf 200 Liter gebracht wurden, die darum keinen gesicherten Endwert gewährleisten konnten. Setzt man den in meinen Messungen für KCl gefundenen Endwert von mindestens 27 in die Berechnung ein, so ergeben sich entsprechende α-Werte von 0,155 und 0,185.

Obgleich sowohl aus den Leitfähigkeitsmessungen von Utecht, sowie auch aus den hier vorliegenden Untersuchungen an Kaliumchloracetat und Kaliumchlorid einwandfrei hervorgeht, daß diese beiden Kaliumsalze getrennte Kur-

ven liefern, daß also keine Solvolyse vorliegt, so kommt doch an späterer Stelle seiner Arbeit Utecht zu der Feststellung, daß „sogar die stärksten Säuren wie Chlorwasserstoff- und Rhodanwasserstoffsäure, die in wässerigen Lösungen alle schwächeren Säuren aus ihren Salzen verdrängen, in Chloressigsäure als Solvens glatt aus ihren Salzen verdrängt werden". — Für das Kaliumrhodanid führt er diese Solvolyse auch bereits bei der entsprechenden Leitfähigkeitsmessung an, wo er zwei Reaktionen vermutet, einmal, im Bereich höherer Verdünnungen, die Entstehung von Rhodanessigsäure, eine Reaktion, die zeitlich am Einstellwerte der Messung verfolgt werden kann, und zum andern, in den höheren Konzentrationen, die Bildung von Kaliumchloracetat und Rhodanwasserstoffsäure. Ob nun durch Nennung der Chlorwasserstoffsäure in diesem Zusammenhang für deren Salze die Möglichkeit einer teilweisen Verdrängung durch das Solvens zugegeben werden soll, geht aus dem Wortlaut nicht hervor. Eine vollständige Solvolyse — und so möchte man den Ausdruck „glatte Verdrängung" wohl eigentlich auffassen — kommt jedenfalls auf Grund der beiderseitigen Meßergebnisse nicht in Frage.

15. *Natriumchloracetat* (1 Meßreihe Tab. 20).

Formel: $Na.[OOCClCH_2]$; Mol.-Gew.: 116,476.
Eingewogen wurde das entsprechende Pikrat und vollständige Solvolyse angenommen.
Formel des entspr. Pikrates: $Na.[OC_6H_2(NO_2)_3]$; Mol.-Gew.: 215,04.
Darst.: Zeitschr. f. phys. Ch. 144/1929. 288.

Tabelle 20.

λ	$c \cdot 10^8$	v*	% Korr.
16,62	0,1051	9515	10,40
15,74	0,1302	7680	9,94
14,51	0,1652	6053	8,62
13,29	0,2170	4608	7,27
12,08	0,2856	3501	6,13
11,19	0,3604	2775	5,31
9,772	0,5123	1952	
6,630	1,382	724	
5,303	2,415	414	
4,331	4,024	248,5	

*) v = Verdünnung = Ltr./Mol.

16. *Natriumchlorid* (2 Meßreihen Tab. 21).

Formel: NaCl; Mol.-Gew.: 58,46.

Tabelle 21.

Meßr.	λ	$c \cdot 10^3$	% Korr.
a	14,23	0,1155	10,1
a	11,99	0,2345	8,6
b	10,57	0,2623	9,34
b	8,25	0,5390	7,12
a	7,05	0,8740	
b	6,06	1,337	
b	5,075	2,063	
b	4,57	2,85	

17. *Lithiumperchlorat* (2 Meßreihen Tab. 22).

Formel: $LiClO_4$; Mol.-Gew.: 106,40.

Darst.: Zeitschr. f. phys. Ch. Bd. CVI. 67.

Tabelle 22.

Meßr.	λ	$c \cdot 10^3$	% Korr.
b	19,13	0,09904	9,48
a	17,80	0,1335	10,0
b	17,41	0,1658	6,44
a	16,25	0,2295	6,62
b	15,63	0,3019	
a	13,73	0,4613	
a	11,70	0,8401	
b	10,45	1,215	
a	9,95	1,445	

18. *Bariumperchlorat* (2 Meßreihen Tab. 23).

Formel: $Ba(ClO_4)_2$; Mol.-Gew.: 336,29.

Darst.: Zeitschr. f. phys. Ch. 144/1929. 293.

In der Tabelle 23 sind die Konzentrationen C und die Aequivalentleitfähigkeiten λ auf Aequivalente = ½ Mol. pro Liter bezogen.

Tabelle 23.

Meßr.	λ	c · 10^8	% Korr.
b	22,80	0,1204	9,67
a	22,23	0,1240	9,29
b	20,62	0,1603	8,02
a	20,10	0,1690	7,67
a	19,25	0,2010	6,82
a	18,01	0,2530	5,82
b	17,60	0,2678	
b	11,45	0,6000	
a	9,06	1,440	
b	6,25	3,63	

19. *Pikrinsäure* (1 Meßreihe Tab. 24).

Formel: $C_6H_2(NO_2)_3OH$; Mol.-Gew.: 229,05.

Tabelle 24.

λ	c · 10^8	% Korr.
0,088	3,590	50
0,073	8,125	38
0,049	21,30	28

Gelegentlich der Leitfähigkeitsmessungen von Pikrinsäure in Monochloressigsäure möge an eine Frage angeknüpft werden, die Utecht bei der kryoskopischen Untersuchung von Pikrinsäure in dem gleichen Solvens aufwirft. Utecht kommt zu dem Schluß, daß Pikrinsäure in Monochloressigsäure eine schwache Dissoziation zeigt, von einer Verdünnung von 10 Ltr./Mol. an jedoch in molekularem Zustand vorliegt. Daran knüpft er die Erwägung, ob die von ihm benutzte Gefrierpunktskonstante von K = 52 in größeren Verdünnungen den tatsächlichen Verhältnissen Rechnung trägt, oder ob das zu klein gefundene Molekulargewicht nicht etwa durch eine zu kleine Konstante bedingt ist. Eine Klärung der Frage erwartet er von Leitfähigkeitsmessungen insofern, als das Auftreten der Pikrinsäure als absoluter Nichtelektrolyt für eine zu kleine Konstante sprechen würde. Da aber nach meinem Befund die Stromleitung der Pikrinsäure bei höheren Verdünnungen noch sehr wohl im Bereiche des Meßbaren liegt, so muß der erste Befund von Utecht, daß die Pikrinsäure schwach dissoziiert ist, von Bestand bleiben.

20. *Lithiumchloracetat* (1 Meßreihe Tab. 25).

Formel: Li[ClAc]; Mol.-Gew.: 100,416.
Eingewogen wurde das entsprechende Pikrat und vollständige Solvolyse angenommen.
Formel des Pikrates: Li[Pi]; Mol.-Gew.: 234,98.
Darst.: Zeitschr. f. phys. Ch. 144/1929. 287.

Tabelle 25.

λ	$c \cdot 10^8$	% Korr.
6,560	0,3545	9,7
6,240	0,4125	8,83
5,555	0,565	7,40
4,890	0,78	6,17
2,623	2,81	
1,775	7,23	
1,294	15,35	

21. *Lithiumchlorid* (1 Meßreihe Tab. 26).

Formel: LiCl; Mol.-Gew.: 42,40.
Darst.: Reinstes Lithiumchlorid wurde bei 0° in wasserfreiem Aceton zu gesättigter Lösung gelöst. Da das Salz eine umgekehrte Löslichkeitskurve ergibt, so fällt beim Erwärmen der Lösung bis zum Siedepunkt etwa $^1/_3$ des Salzes wieder aus. Das Präparat wurde im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei erhöhter Temperatur getrocknet. Das so behandelte Salz zeigt selbst nach dem Erhitzen auf über 300 Grad vollständig neutrale Reaktion.

Tabelle 26.

λ	$c \cdot 10^8$	% Korr.
5,90	0,372	9,64
4,55	0,764	6,37
2,99	1,76	
2,48	2,86	
2,11	4,19	

b) Messungen bei 125° C.

Eine Erscheinung, die sich bei den Messungen bei 125° außerordentlich störend bemerkbar machte, war die rapide Zunahme der Eigenleitfähigkeit im Verlaufe einer Meßreihe.

In der Hauptsache änderte sich scheinbar der Wert in den Augenblicken, wo die Stammlösung dem Gefäßinhalt zugesetzt wurde. Für diese Verrichtung mußte das Leitfähigkeitsgefäß jedesmal eine Kleinigkeit aus dem Bade emporgehoben werden und beim Oeffnen des Stopfens wird dann, begünstigt durch die erhebliche Temperaturdifferenz, die schädliche athmosphärische Luft eingedrungen sein. — Teilweise wird für diese Verschlechterung der Eigenleitfähigkeit vielleicht auch die leichte Zersetzlichkeit des Lösungsmittels bei erhöhter Temperatur unter Atmosphärendruck in Ansatz zu bringen sein.

Festgestellt wurde diese Erscheinung am Verfolg der Kurvenbilder, die sich aus den einzelnen Messungen ergaben. In dem Konzentrationsgebiet nämlich, das normalerweise dem Bereich der Geraden des Quadratwurzelgesetzes entspricht, erhält man bei diesen Messungen keine gerade Linie durch die einzelnen Punkte, sondern eine nach oben durchgekrümmte Kurve. Zu erklären ist diese Abweichung folgendermaßen: Bei jedesmaligem Oeffnen des Leitfähigkeitsgefäßes wird eine gewisse Menge feuchter bzw. kohlensäurehaltiger Luft angesaugt, die den Betrag der Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels vermehrt. Da diese Vermehrung zahlenmäßig nicht erfaßt werden kann, vielmehr bei den einzelnen Messungen als Korrektur weiterhin immer nur der Betrag abgezogen wurde, der ursprünglich am reinen Lösungsmittel — gleichfalls bei 125 Grad — gemessen war, so blieb diese Korrektur hinter dem richtigen Wert mit der Häufigkeit der Oeffnungen des Leitfähigkeitsgefäßes immer mehr zurück; die korrigierten Werte für die spezifische Leitfähigkeit der Lösungen wurden auf diese Weise zu hoch gefunden, und daraus ergeben sich wieder die zu hohen λ-Werte, also die Durchkrümmung der Geraden nach oben. Erst im Bereich der höheren Konzentrationen, wo die Korrektur nur noch einen geringen Prozentsatz ausmacht, nähern sich die Meßergebnisse wieder den richtigen Werten. Extrapoliert man nun nach diesen letzten Punkten auf den Wert der Aequivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung, so verläuft diese Extrapolationsgerade in allen Fällen ziemlich genau durch den zuerst, also mit höchster Verdünnung, gemessenen Punkt; erst die nächsten Punkte weichen dann mehr und mehr ab. Entsprechend liegen bei verschiedenen Meßreihen mit verschieden starker Durchkrümmung der Kurve die ersten Werte stets auf der Geraden. Aus dieser Erscheinung wurde geschlossen, daß dem ersten Punkt einer jeden Meßreihe für

die Extrapolation wenigstens eine angenäherte Gültigkeit beizumessen ist.

Da die ganzen Anomalie-Erscheinungen natürlich mit gesteigerter Arbeitsgeschwindigkeit abnahmen, — in günstigsten Fällen wurde fast Geradlinigkeit erreicht — so mußte danach gestrebt werden, diesen Teil der Untersuchungen mit tunlichster Beschleunigung durchzuführen. Aus den ganzen Umständen ergibt sich aber immerhin die Möglichkeit, daß die Werte der Aequivalentleitfähigkeit bei 125 Grad vielleicht nicht mit der Schärfe gewertet werden können, wie das im allgemeinen bei den Messungen bei 65 Grad angängig war.

1. *Tetraäthylammoniumchloracetat* (2 Meßreihen Tab. 27).

Formel: $(C_2H_5)_4N.[ClAc]$; Mol.-Gew.: 223,636.

Eingewogen wurde, wie bei den Messungen bei 65°, das entsprechende Pikrat und vollständige Solvolyse angenommen.

Formel des Pikrates: $(C_2H_5)_4N.[Pi]$; Mol.-Gew.: 358,21.

Darst.: Zeitschr. f. phys. Ch. 123/1926. 438.

Tabelle 27.

Meßr.	λ	$c \cdot 10^3$	% Korr.
b	69,8	0,158	10,3
a	69,8	0,1425	10,5
a	68,4	0,234	10,1
a	67,35	0,3025	8,33
a	66,2	0,396	6,55
a	64,85	0,502	5,4
b	63,0	0,6845	
b	62,0	0,836	
b	56,85	1,611	
b	49,80	4,077	

2. *Tetraäthylammoniumchlorid* (2 Meßreihen Tab. 28).

Formel, Mol.-Gew. und Darstellung: Vgl. die entsprechende Messung bei 65 Grad.

Tabelle 28.

Meßr.	λ	c · 10⁸	% Korr.
a	64,9	0,2244	6,93
a	64,6	0,2830	5,30
b	64,35	0,2427	8,15
a	64,1	0,3444	
a	63,0	0,4175	
b	62,50	0,403	5,18
a	61,20	0,5280	
b	61,1	0,544	
a	59,3	0,770	
a	53,1	1,613	
a	42,3	5,481	

λ-Werte bei runden Konzentrationen.

Zwecks allgemeiner Uebersicht sind in Tabelle 29 die Aequivalentleitfähigkeiten für runde Konzentrationen zusammengestellt, wie sie sich aus dem λ-$\sqrt[2]{c}$-Diagramm bzw. dessen Extrapolationen ergeben. — In übersichtlicher Darstellung sind die entsprechenden Kurven sämtlicher Meßreihen in Figur 1 wiedergegeben.

Tabelle 29.

Salz	t°	v=∞	30000	20000	10000	5000	2000	1000	500
$(C_6H_5)_4N \cdot ClAc$	65	33,5	31,8	31,4	30,5	29,1	26,8	24,5	22,5
	125	75,58	73,0	72,4	71 0	68,6	64,9	60,4	55,2
$(CH_3)_4N \cdot ClAc$	65	35,9	33,2	32,5	31,2	29,0	25,4	21,4	17,7
$(C_3H_7)_4N \cdot ClAc$	65	30,3	28,4	27,9	26,9	25,4	23,7	22,4	20,8
$(C_5H_{11})NH_3 \cdot ClAc$	65	—	—	—	—	20.4	16,6	14,4	11,8
$(C_5H_{11})_2NH_2 \cdot ClAc$	65	31,7	27,7	26,8	24,9	21,7	18,7	16,4	13,9
$(C_5H_{11})_3NH \cdot ClAc$	65	29,0	26,6	26,1	25,0	23,1	20,6	18,8	16,9
$(C_5H_{11})_4N \cdot ClAc$	65	27,0	25,8	25,5	24,9	23,9	22,4	20,8	19,1
$(C_6H_5NH)_2$:C:$NH_2 \cdot ClAc$	65	33,0	31,6	31,2	30,5	29,4	27,6	25,8	23,7
KClAc	65	29,0	24,4	23,3	20,9	17,5	14,3	11,6	9,4
NaClAc	65	24,9—26,3	20,3	19,1	16,8	13,2	9,8	7,5	5,7
LiClAc	65	ca. 20,5	—	—	10,0	7,8	5,8	4,3	3,1
$(CH_3)_4N \cdot ClO_4$	65	39,5—39,9	36,5	35,6	33,9	31,2	26,7	21,6	16,2
$(C_2H_5)_4N \cdot ClO_4$	65	34,0	31,5	30,8	29,6	27,5	24,3	21,7	18,9
$LiClO_4$	65	ca. 22	—	—	18,9	16,4	14,0	11,2	8,8

Salz	t°	v=∞	30000	20000	10000	5000	2000	1000	500
$Ba(ClO_4)_2$	65	34,0	29,1	27,3	23,8	18,5	13,0	10,0	7,8
$(CH_3)_4N \cdot Cl$	65	37,6	34,6	33,9	32,4	30,0	26,4	23,0	19,6
$(C_2H_5)_4N \cdot Cl$	65	31,0	29,2	28,7	27,8	26,3	24,2	22,1	20,4
	125	70,8	68,5	67,9	66,7	64,7	61,5	57,7	52,3
KCl	65	26,8	23,1	22,1	20,2	17,0	13,1	10,2	7,3
NaCl	65	22,3—23,7	18,1	17,2	15,0	11,5	8,4	6,7	5,2
LiCl	65	—	—	—	—	7,0	5,3	3,9	2,9
$C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$	65	—	—	—	—	—	—	—	—

III. Dichte und Viskosität.

a) Bestimmung der Dichte.

Ueber die an der Monochloressigsäure bisher durchgeführten Bestimmungen des spezifischen Gewichtes gibt zunächst die folgende Tabelle 30 einen Ueberblick:

Tabelle 30.

Autoren	Meß- und Bezugs-Temperatur	Gefundene Dichten
Robertson [16])	$D\,^{20}_{20}$	1,58
Perkin [17])	$D\,^{64,5}_{64,5}$	1,3978
R. Hofmann [18])	$D\,^{73}_{19}$	1,366
Perkin [19])	$D\,^{95}_{95}$	1,3838

Die Dichtebestimmungen im Rahmen vorliegender Untersuchungen wurden angestellt bei 65° C nach der Pyknometer-Methode mit zwei geeichten Kolben von je etwa 50 ccm Inhalt und unter Berücksichtigung der Korrektur des Gewichtes für den luftleeren Raum. In den Hals der Kolben war eine mit zwei Marken versehene, möglichst enge Kapillare eingesetzt, so daß die Bestimmung des eingefüllten Vo-

16) Robertson, Soc. 81. 1142.
17) Perkin, Soc. 65. 421; 69, 1172.
18) R. Hofmann, A. 102. 7.
19) Perkin, Soc. 65. 421.

lumens möglichst fehlerfrei erfolgen konnte. — Es wurden gemessen:

Kolben 1: Inhalt = 53,3038 ccm
Gewicht = 72,8184 gr

Daraus berechnete Dichte $D_4^{65} = 1{,}3637$

Kolben 2: Inhalt = 54,5421 ccm
Gewicht = 74,5107 gr

Daraus berechnete Dichte $D_4^{65} = 1{,}3638$

Aus diesen beiden Bestimmungen ergibt sich als mittlere Dichte ein Wert von

$$D_4^{65} = 1{,}36375.$$

b) Bestimmungen der Viskosität.

Angaben über Untersuchungen der inneren Reibung von Monochloressigsäure liegen in der Literatur nicht vor.

Die Viskosität wurde darum zunächst, entsprechend den beiden Meßtemperaturen, bei 65 und 125° C und ferner bei 90° nach der Ostwald'schen Ausflußmethode mit drei verschiedenen Apparaten bestimmt. Die Viskosimeter wurden geeicht mit Wasser bei verschiedenen Temperaturen, sowie in einem Falle mit Alkohol-Wasser-Gemischen nach Angaben von Bingham und Jackson[20]).

Tabelle 31 gibt die gefundenen Werte wieder.

Tabelle 31.

Viskosimeter	Temp.	Viskosimeter-Konstante	Ausflußzeit	Viskosität
1	65	0,00012522	130,84"	0,02228
2	65	0,00011298	144,39"	0,02225
3	65	0,000066035	246,75"	0,02222
1	90	0,00012522	86,71"	0,01309
1	125	0,00012522	57,98"	0,00986

Aus den drei Messungen bei 65° ergibt sich für die Viskosität bei dieser Temperatur als Mittel der Wert von 0,02225.

---

20) Bingham and Jackson, Scientific Papers of the Bureau of Standards; Washington 1917. Nr. 298. pg. 76. 86.

IV. Theoretischer Teil.

a) Die Erscheinung der Solvolyse.

Bei den ersten Messungen von Kalium-, Natrium- und Tetramethylammoniumchloracetat, die als solche eingewogen und nicht durch Solvolyse der entsprechenden Pikrate entstanden waren, hatten diese Salze im Vergleich mit eben den entsprechenden Pikraten, aber auch im Verhältnis zu den analogen Chloriden, Perchloraten, Bromacetaten und Trichloracetaten, so hohe Leitfähigkeitswerte ergeben, daß die Gesamtheit der Meßergebnisse nicht von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus zu ordnen war. Die auffallende Tatsache dagegen, daß Pikrate, Bromacetate und Trichloracetate mit gleichen Kationen — bei den ersten Untersuchungen handelte es sich um die Kaliumsalze — zusammenfallende Kurven lieferten, und zwar mit ganz erheblich kleineren Werten für die Aequivalentleitfähigkeit, als sie sich für die Chloracetate ergeben hatten, gaben Veranlassung zur Analyse der letzteren. Die Untersuchungen lieferten den Beweis, daß Chloracetate, bei der Herstellung aus ihren Komponenten in wässeriger Lösung, eine auch nur schwache Erwärmung auf dem Wasserbade nicht vertragen und dabei hochgradiger Zersetzung anheimfallen.

Die Untersuchungen, die am Kaliumchloracetat durchgeführt wurden, erstreckten sich auf die gravimetrische Bestimmung des Kaliumgehaltes als Kaliumsulfat, Titration der durch den Zersetzungsprozeß entstandenen freien Chloressigsäure, sowie maßanalytische Bestimmung des freien Chlor-Gehaltes. Aus den Analysenbefunden ergab sich rechnerisch mutmaßlich die folgende Zusammensetzung für das Salz:

Kaliumchlorid	80,03 %
saures Kaliumchloracetat	9,539 %
neutrales „	10,17 %
gesamt	99,739 %

Zur Kontrolle dieser so sich ergebenden Zersetzungsprodukte wurde noch eine Gesamt-Chlorbestimmung durchgeführt, die fast theoretische Werte lieferte, sowie die Berechnung der x-Werte aus den bei der Zersetzung entstandenen Komponenten (unter Zuhilfenahme der Messungen für Kaliumchlorid und der inzwischen ebenfalls erfolgten für unzersetztes Kaliumchloracetat) und ihre Addition. Nach Maß-

gabe der Menge des eingewogenen zersetzten Salzes, ihrer prozentualen Verteilung auf die wirksamen Komponenten, Ablesung der für die Berechnung benötigten λ- und c-Werte aus den entsprechenden Kurven — wie sie durch die Tabellen 19 und 14—18 festgelegt werden — ergab sich für die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ der Komponente KCl der Wert von $1{,}14 \cdot 10^{-5}$ und für das $\varkappa$ des KClAc der Wert von $0{,}147 \cdot 10^{-5}$

$$\varkappa_{(KCl)} + \varkappa_{(KClAc)} = 1{,}287 \cdot 10^{-5}$$

Der wirklich gefundene $\varkappa$-Wert, wie er sich aus der Meßreihe mit dem zersetzten Kaliumchloracetat ergibt, beträgt

$$\varkappa = 1{,}292 \cdot 10^{-5}.$$

Eine zweite Berechnung im Gebiete etwas höherer Konzentrationen ergab in analoger Weise:

$$\varkappa_{(KCl)} = 1{,}65 \cdot 10^{-5}$$
$$\varkappa_{(KClAc)} = 0{,}244 \cdot 10^{-5}$$
$$\varkappa_{(KCl)} + \varkappa_{(KClAc)} = 1{,}894 \cdot 10^{-5}$$

Der gefundene Wert belief sich in diesem Falle auf

$$\varkappa = 2{,}041 \cdot 10^{-5}.$$

Wenn auch gefundene und berechnete $\varkappa$-Werte — besonders im Falle des zweiten Beispieles — nicht absolut übereinstimmen, so kann das Ergebnis vielleicht doch befriedigen, da im Gebiet der vorliegenden Konzentrationen eine strenge Additivität der spezifischen Leitfähigkeiten nicht mehr zu erwarten ist.

Ganz ähnliche Zersetzungserscheinungen werden für die in Frage stehenden Bedingungen auch beim Natrium- und Tetramethylammoniumchloracetat anzunehmen sein. Diese beiden Salze wurden zwar nicht quantitativ analysiert, doch erbrachte schon eine qualitative Probe den Beweis der Anwesenheit erheblicher Mengen freien Chlors.

Nach diesen Befunden lassen sich die zu Beginn des Abschnittes erwähnten anomal hohen Aequivalentleitfähigkeiten zwangslos erklären: Durch Rechnung mit einem viel zu hohen Molekulargewicht für das eingewogene Gemisch hatten sich zu kleine molare Konzentrationen ergeben und diese bedingten ihrerseits wieder, bei der Berechnung mit Hilfe der spezifischen Leitfähigkeit, die zu hohe Aequivalentleitfähigkeit λ

Die Messungen für Kaliumchloracetat waren neuerdings auf doppeltem Wege sichergestellt. Einmal war für die Ein-

waage das saure Salz verwendet, das stabiler als das neutrale und weniger hygroskopisch ist; zum anderen war wiederum neutrales aus der Lösung der Komponenten hergestellt, diesmal aber ohne jegliche Wärmebehandlung, lediglich unter Verwendung des Vakuumexsikkators mit konzentrierter Schwefelsäure. Die Kurven beider Messungen fielen — unter der Annahme restloser Vereinigung des einen Moleküls freier Säure im sauren Kaliumchloracetat mit dem Solvens — vollständig zusammen. Da aber außerdem auch die Messungen von Kaliumpikrat, Kaliumbromacetat und Kaliumtrichloracetat in die Kurve hineinfielen, so mußte nun bei diesen Salzen eine vollständige Solvolyse durch das Lösungsmittel angenommen werden.

Einen Ueberblick über diese Verhältnisse mit den für jedes Salz charakteristischen Punkten gibt die Kurve in Abbildung 2a.

Einen weiteren Beleg für den Eintritt der Solvolyse lieferten die Beobachtungen am freien Diphenylguanidin, unter der Annahme quantitativer Umsetzung der Base zum entsprechenden Chloracetat mit dem überschüssigen Solvens, und am Diphenylguanidinpikrat. Alle Meßreihen der beiden Salze lieferten dieselben Kurven, abgesehen von einer geringfügigen Streuung im Gebiete der höchsten Verdünnungen. Um festzustellen, ob diese Divergenz — durchschnittlich lagen die Punkte des Chloracetates etwas höher als die des Pikrates — nicht doch individuell bedingt sei, wurden den Messungen des Chloracetates etwa äquivalente Mengen freier Pikrinsäure hinzugesetzt, was unbeschadet erfolgen kann, da die Leitfähigkeit der letzteren mehr als zwei Zehnerpotenzen tiefer liegt als die der zu messenden Salze. Wäre die Pikrinsäure stärker als die Chloressigsäure, und mithin die Streuung individuell bedingt, so müßte nach Zusatz der Pikrinsäure, durch das sich bildende entsprechende Pikrat, der Wert der Aequivalentleitfähigkeit auf die ein wenig tiefer gelegene Kurve überspringen. Da keine Aenderung erfolgte, auch nicht bei wiederholten Versuchen, so muß auch aus diesen Versuchsergebnissen auf die Solvolyse des Pikrates geschlossen werden.

Die Ergebnisse dieser Gruppe von Messungen werden durch Figur 2b veranschaulicht.

Ein Versuch mit Kaliumacetat brachte das gleiche Ergebnis; auch hier fiel der λ-Wert in die Kurve der Kaliumchloracetat-Messungen hinein.

Anders liegen die Verhältnisse bei den Chloriden und Perchloraten. Hier ergeben sowohl die alkylierten Ammoniumsalze wie auch Kalium-, Natrium-, Lithium- und Bariumsalze eigene Kurvenbilder.

Insgesamt gestaltet sich also der Ueberblick wenig kompliziert, da nur Chloracetate, Chloride und Perchlorate nach ihren Meßergebnissen zu werten sind.

b) Prüfung auf Gültigkeit der Walden'schen Regel.

Die Walden'sche Regel, die — als Spezialfall des sogen. Stokes'schen Gesetzes: $\lambda_\infty \times \eta = \text{const}$ — für die auf Ionen übertragenen Verhältnisse die Temperaturkonstanz des Produktes aus der Viskosität und der Aequivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung (und unter Voraussetzung gleicher Ionenradien) fordert, $l \times r \times \eta = \text{const}$, (l = Wanderungsgeschwindigkeit des Ions, η = Viskosität, r = Radius der Ionenkugel, also Ion plus anhaftende Solvatationsmoleküle), läßt sich im Rahmen vorliegender Messungen am Tetraäthylammoniumchloracetat und Tetraäthylammoniumchlorid nachprüfen. Die beiden Salze ergeben folgende Werte:

Tabelle 32.

Salz	t^0	λ_∞	η	$\lambda_\infty \times \eta$
$(C_2H_5)_4N.ClAc$	65	33,5	0,02225	0,745
	125	75,6	0,00986	0,748
$(C_2H_5)_4N.Cl$	65	31,0	0,02225	0,691
	125	70,8	0,00986	0,697

Damit scheint wenigstens die Temperatur-Konstanz des Produktes bestätigt. Die Nachprüfung der Lösungsmittel-Konstanz konnte nicht erfolgen, da das für diese Zwecke stets als Vergleichssalz zugrunde gelegte Tetraäthylammoniumpikrat, entsprechend allen Pikraten, in vorliegendem Solvens nicht existenzfähig ist. Ein Vergleich mit den Konstanten für Tetraäthylammoniumperchlorat in verschiedenen anderen Lösungsmitteln ergab für die Monochloressigsäure einen zu hohen Wert. Diese Abweichung kann vielleicht aus der anomal hohen Wanderungsgeschwindigkeit der Anionen, über die im folgenden Abschnitt eingehender zu debattieren sein wird, hergeleitet werden.

c. Berechnung der Ionenwanderungsgeschwindigkeiten in Monochloressigsäure.

Die physikalisch-chemische Natur der Monochloressigsäure gestattet es nicht, bei der Berechnung der Ionenwanderungsgeschwindigkeiten in diesem Medium den sonst im hiesigen Institut beschrittenen Weg einzuschlagen, da das in anderen Fällen diesen Untersuchungen als Standardsalz zugrunde gelegte Tetraäthylammoniumpikrat in der Säure — gleich allen anderen Pikraten — solvolysiert wird.

Benutzt man dennoch in üblicher Weise die Waldensche Regel, $\lambda_\infty \times \eta = \text{const}$, und die aus ihr abzuleitenden Teilprodukte [21]) für die Berechnung der Wanderungsgeschwindigkeiten in Monochloressigsäure unter Zugrundelegung des Teilproduktes $l \times \eta = 0{,}296 = k_1$ für das Tetraäthylammonium-Ion, so ergibt sich, da das Gesamtprodukt für das Tetraäthylammoniumchloracetat, $\lambda_\infty \times \eta = k$, den Wert von 0,745 erreicht, für das Chloracetat-Ion

$$l \times \eta = k_2 = 0{,}449.$$

Hieraus würden sich die Wanderungsgeschwindigkeiten für das Tetraäthylammonium- und das Chloracetat-Ion berechnen lassen nach:

$$l\left[(C_2H_5)_4 \cdot N\right]^+ = \frac{0{,}296}{0{,}02225} = 13{,}3 = \frac{k_1}{\eta_{(ClCH_2 \cdot COOH)}} \text{ und}$$

$$l\left[(ClCH_2COO)\right]^- = \frac{0{,}449}{0{,}02225} = 20{,}15 = \frac{k_2}{\eta_{(ClCH_2 \cdot COOH)}}$$

Ob diese Betrachtungen als Ausgangspunkt für weitere Berechnungen von Ionenwanderungsgeschwindigkeiten dienen dürfen, ist jedoch nicht gewiß, da beim Einsetzen von $l \times \eta = k_1 = 0{,}296$ für das Tetraäthylammoniumion und Subtraktion dieser Größe vom Gesamtprodukt $\lambda_\infty \times \eta = k = 0{,}745$, es nicht als sicher angenommen werden darf, daß der verbleibende Rest von $l \times \eta = k_2 = 0{,}449$ nun auch wirklich dem Chloracetat-Ion zukommt. Im Bereich der Möglichkeit liegt es durchaus, daß der Wert für das Tetraäthylammoniumion seinerseits zu niedrig in die Betrachtungen eingesetzt worden ist, wodurch der Wert für das Produkt des Anions entsprechend reduziert werden würde.

Immerhin gibt es eine Reihe von Anhaltspunkten, die die Gültigkeit der Gleichung $l \times \eta = 0{,}296$ für das Tetra-

21) Walden und Birr, Zeitschr. f. phys. Ch. 114/1929. 308.

äthylammoniumion auch in der Chloressigsäure zu bestätigen scheinen. Legt man das aus ihr und dem Gesamtprodukt durch Subtraktion sich ergebende andere Teilprodukt $l \times \eta = k_2 = 0{,}449$ für das Chloracetation zugrunde, so ergeben sich für verschiedene Kationen gute Uebereinstimmungen mit den $l \times \eta$-Werten, wie sie in anderen Lösungsmitteln gefunden wurden. Tabelle 33 gibt den Vergleich.

Tabelle 33.

$l \times \eta$-Werte für einige Kationen.

Kation	$l \times \eta$	Vergleich	
$(C_3H_7)_4N^+$	0,226	0,228	(Mitttelwert aus Aceton, Acetonitril und Aethylenchlorid)
$(C_5H_{11})_4N^+$	0,152	0,148	(in Acetonitril)
$(C_5H_{11})_3NH^+$	0,196	0,193	(Mittelwert aus 6 Lösgsm.)
$(C_5H_{11})_2NH_2^+$	0,257	0,261	(in Acetonitril)
$(C_6H_5 \cdot NH)_2{:}C{:}NH_2^+$	0,286	0,290	(in Aceton)

Einige weitere Werte des Produktes $l \times \eta$ in Chloressigsäure für noch andere Kationen, wie sie sich ebenfalls mit dem Tetraäthylammoniumchloracetat als Grundlage der Berechnung ergeben, vermittelt die folgende Aufstellung 34:

Tabelle 34.

Weitere $l \times \eta$-Werte für Kationen in Chloressigsäure.

Kation	$l \times \eta$	Vergleich	
$(CH_3)_4N^+$	0,350	0,360	(in Methylalkohol)
		0,321	(als Mittelwert in Aethylalkohol, Aceton, Acetonitril, Aethylenchlorid.
K^+	größer als 0,196	0,220—0,295	(Werte anderer Lösgsm.)
Na^+	größer als 0,136	0,214—0,251	(Werte anderer Lösgsm.)

Die Werte des Produktes $l \times \eta$ für Kalium und Natrium, wie sie durch Tabelle 34 wiedergegeben werden, erscheinen im Vergleich mit den in anderen Lösungsmitteln gefundenen außerordentlich niedrig. Legt man jedoch statt der Chloracetate die Chloride der Berechnung zugrunde, so ergeben sich Werte, die gleichfalls nicht mit den in anderen

Solventien gefundenen übereinstimmen, sondern vielmehr den aus dem Chloracetat sich ergebenden gut entsprechen:

Für das K-Ion (berechnet aus KCl) $1 \times \eta = 0{,}202$
„ „ Na- „ („ „ NaCl) $1 \times \eta = 0{,}134$.

Beweisend kann jedoch auch diese Tatsache noch nicht sein, da die Messungen nicht in das Gebiet genügend hoher Verdünnungen hinaufgetrieben werden konnten, und da außerdem bei der Steilheit der Kurven die Extrapolation derselben nach λ_∞ vielleicht nur annäherungsweise Gültigkeit besitzt, daß aber zum mindesten die in die Berechnung eingesetzten Endwerte nicht zu niedrig angenommen sind. Extrapoliert man die Kurven für das Kalium- und Natriumchloracetat nur um rund zwei Einheiten höher, was bei der ohnehin bestehenden Unsicherheit zwanglos erfolgen kann, so kommt man mit den $1 \times \eta$-Werten bereits zu Größen, die mit den entsprechenden Befunden in anderen Lösungsmitteln gut in Einklang zu bringen sind. Da die gleiche Unsicherheit beim Kalium- und Natriumchlorid, sowie auch beim Lithiumperchlorat obwaltet, so sind für diese Salze wohl dieselben Möglichkeiten in Erwägung zu ziehen. Etwas mehr gesichert ist dann schon die Extrapolation beim Bariumchlorat, liegen doch hier wenigstens vier Punkte auf der Geraden, wie denn auch der $1 \times \eta$ Wert für ½Ba, berechnet aus dem Perchlorat, dem von Walden und Birr in Acetonitril gefundenen ziemlich nahe kommt:

0,296 in Monochloressigsäure,
0,319 in Acetonitril.

Das Produkt $1 \times \eta$ der Tabelle 34 für das Tetramethylammoniumion stimmt zwar mit dem entsprechenden Befund in Methylalkohol als Lösungsmittel recht gut überein; gegenüber dem Verhalten dieses Salzes in Aethylalkohol, Aceton, Acetonitril und Aethylenchlorid machen sich jedoch starke Abweichungen geltend, insofern, als der in Monochloressigsäure gefundene Wert zu hoch liegt. Noch erheblicher gestaltet sich dann diese Abweichung, wenn man auch hier statt des Chloracetates das Perchlorat und das Chlorid der Berechnung wieder zugrunde legt:

$1 \times \eta$ aus Perchlorat $= 0{,}437$
$1 \times \eta$ aus Chlorid $= 0{,}442$

Da die beiden letzten Werte gut zusammenfallen, so möchte man auf Grund dieser Uebereinstimmung sie mehr bewerten

als die Größe 0,350 wie sie sich aus dem Chloracetat als Grundlage der Berechnung ergibt, trotz der erheblich stärkeren Annäherung dieser letzteren Größe an die Normalwerte. Im Falle einer solchen Annahme bestünde vielleicht die Berechtigung, auch die Kurve des Tetramethylammoniumchloracetates, die an und für sich sehr steil verläuft und nur schwach mit Punkten belegt ist, noch etwas höher zu extrapolieren, so daß dann das Produkt $l \times \eta$ bei allen drei Berechnungsmöglichkeiten wohl recht hohe aber übereinstimmende Werte annähme.

Eine vollständige Aufstellung aller Kationenbeweglichkeiten in Monochloressigsäure, wie sie sich bei den verschiedenen Berechnungsmöglichkeiten ergeben, vermittelt die folgende Tabelle.

Tabelle 35.

Kationenbeweglichkeiten in Monochloressigsäure.

Kation	berechnet aus	l	$l \times \eta$	
$(CH_3)_4N^+$	Chloracetat	15,73	0,350	
„	Perchlorat	19,6	0,437	
„	Chlorid	19,8	0,442	
$(C_2H_5)_4N$	Chloracetat	13,3	0,296	
$(C_3H_7)_4N$	„	10,14	0,226	
$(C_5H_{11})_4N$	„	6,83	0,152	
$(C_5H_{11})_3NH$	„	8,80	0,196	
$(C_5H_{11})_2NH_2$	„	11,55	0,257	
$(C_6H_5NH)_2:C:NH_2$	„	12,83	0,286	
K	„	$>$ 8,80	$>$ 0,196	
K	Chlorid	$>$ 9,03	$>$ 0,202	
Na	Chloracetat	$>$ 6,11	$>$ 0,136	
Na	Chlorid	$>$ 6,02	$>$ 0,134	
$^1/_2$ Ba	Perchlorat	$>$ 13,07	$>$ 0,296	(0,319 in Acetonitril)
Li	„	$>$ 5,57	$>$ 0,124	

Um mit den niedrigen Werten des Kaliums und Natriums ungefähr analoge Vergleiche anstellen zu können, wurden später Messungen an Lithium- und Barium-Verbindungen durchgeführt, die aber, sofern sie einigermaßen ge-

sicherte λ_∞-Werte lieferten, die voraufgegangenen Untersuchungen nur bestätigten.

Die Werte für Lithium, wie sie sich aus dem Chloracetat und dem Chlorid ergeben, sind wegen ihrer zu großen Unsicherheit in der Tabelle 35 unberücksichtigt geblieben.

Was nun die analogen Verhältnisse für die Anionen betrifft, so wird hier die Sicherheit für Schlußfolgerungen, infolge der Solvolyse-Erscheinungen und des dadurch zusammengeschrumpften Belegmaterials, noch stärker beeinträchtigt. — Außer dem Chloracetation bleiben nur noch das Perchlorat- und das Chloridion für die Betrachtungen übrig. Wie die Tabelle 36 zeigt, nimmt nun die Walden'sche Konstante k_2 im vorliegenden Solvens außerordentlich hohe Beträge an. Sowohl beim Perchlorat- als auch beim Chlorid-Ion liegt dieser Wert um 20 % höher als er sich durchschnittlich in anderen Lösungsmitteln hat errechnen lassen.

Tabelle 36.

Anionenbeweglichkeiten in Monochloressigsäure.

Anion	berechnet aus	l	$l \times \eta$	Vergleich
$ClCH_2COO$	$(C_2H_5)_4N$. ClAc	20,15	0,449	
ClO_4	$(C_2H_5)_4N$. ClO_4	20,70	0,461	0,343 Aethylenchlorid 0,359 Acetonitril 0,366 Aceton 0,378 Methylalkohol
Cl	$(C_2H_5)_4NCl$	17,7	0,394	0,232 Aethylalkohol 0,250 Aethylenchlorid 0,279 Methylalkohol 0,305 Acetonitril 0,322 Aceton

Zur Kontrolle der hohen Beweglichkeiten bei den Anionen wurden die bereits in der Einleitung aufgeführten Löslichkeits- und Meßversuche mit Jodiden, Bromiden, Chloraten und Chloriden durchgeführt. Da alle diese Salze entweder beim Lösungsversuch sich zersetzten oder aber den Strom nicht leiteten, so konnten diese Experimente leider kein weiteres Belegmaterial für die anomal große Wanderungsgeschwindigkeit der Anionen in Monochloressigsäure erbringen.

Beim Abschluß dieser Arbeit ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W a l d e n, den aufrichtigen Dank auszusprechen für das Wohlwollen und das rege Interesse, das er dem Fortgang meiner Untersuchungen jederzeit entgegengebracht hat. Gleichzeitig möchte ich an dieser Stelle meinen Dank zum Ausdruck bringen den Herren Professor Dr. U l i c h und Dr. B i r r, die meiner Arbeit nicht nur ständiges Interesse angedeihen ließen, sondern mir stets mit Rat und Hilfe zur Seite standen und dadurch zu der Ueberwindung so mancher Schwierigkeit beigetragen haben.

Mein Lebenslauf.

Am 31. Oktober 1898 bin ich als ältester Sohn des Juweliers Ludwig Kramer und seiner Ehefrau in Ribnitz geboren. Ich bin evangelisch-lutherischer Konfession und mecklenburg-schwerinscher Staatsangehöriger. In Ribnitz besuchte ich die staatliche Realschule und legte dortselbst 1914 die Einjährigen-Prüfung ab, worauf ich nach Wismar zur Oberrealschule übersiedelte. Ich absolvierte an dieser Anstalt nur die Obersekunda und trat, um Ingenieur zu werden, zwecks Ableistung einer dreijährigen praktischen Arbeitszeit bei der Automobilfabrik Podeus in Wismar als Volontär ein. In dieser Tätigkeit wurde ich durch Einberufung zum Heeresdienst unterbrochen; vom Herbst 1916 bis Ostern 1919 diente ich bei der Fliegertruppe als Funker. Nach der Entlassung bezog ich wieder die Schule, diesmal in Hamburg, legte dort an der Oberrealschule St. Georg 1921 die Abiturientenprüfung ab und begann das Studium der Chemie in Rostock, wo ich 1925 das erste und 1927 das zweite Verbandsexamen bestand. Herr Professor Walden war so liebenswürdig, mir alsdann für die vorliegende Doktorarbeit das Thema zur Verfügung zu stellen. Im März 1930 konnte ich die Arbeit abschließen, mußte aber gleichzeitig auf ärztliche Verordnung aus Gesundheitsrücksichten mit jeglicher Tätigkeit aussetzen und durfte erst im Wintersemester 1930/31 die mündliche Doktorprüfung ablegen.

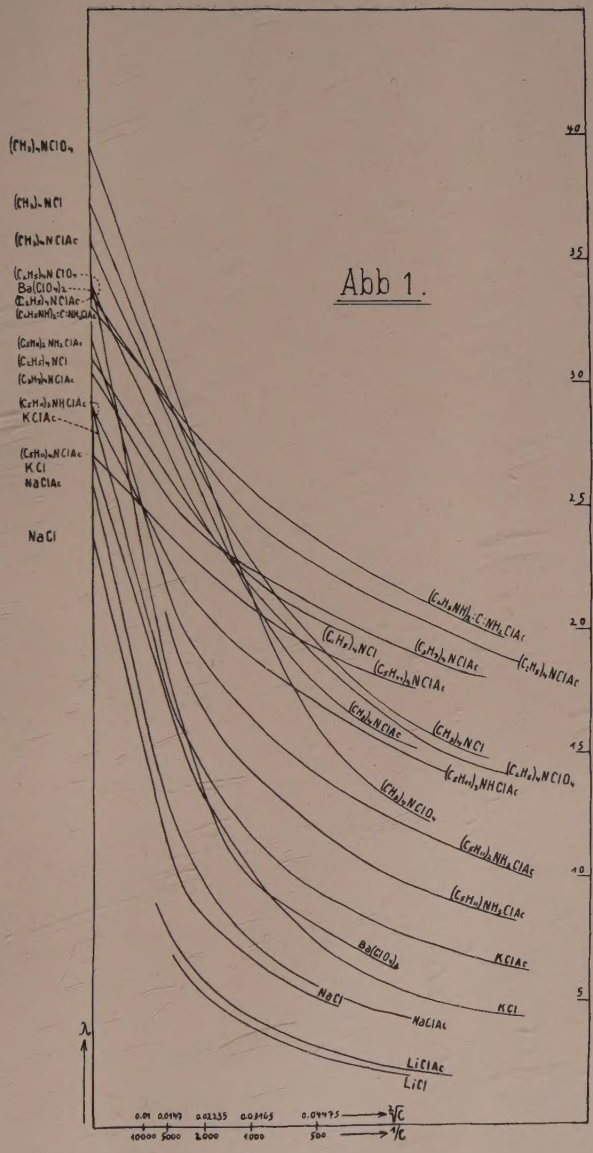
Abb 1.
$(CH_3)_4NClO_4$
$(CH_3)_4NCl$
$(CH_3)_4NClAc$
$(C_2H_5)_4NClO_4$
$Ba(ClO_4)_2$
$(C_2H_5)_4NClAc$
$(C_2H_5NH_3)_2C{=}NH_2ClAc$
$(C_3H_7)_4NH_2ClAc$
$(C_3H_7)_4NCl$
$(C_3H_7)_4NClAc$
$(C_6H_{13})_2NHClAc$
KClAc
$(C_6H_{13})_4NClAc$
KCl
NaClAc
NaCl
$(C_2H_5NH_3)_2C{=}NH_2ClAc$
$(C_3H_7)_4NCl$
$(C_3H_7)_4NClAc$
$(C_2H_5)_4NClAc$
$(CH_3)_4NClAc$
$(CH_3)_4NCl$
$(C_2H_5)_4NClO_4$
$(C_6H_{13})_2NHClAc$
$(CH_3)_4NClO_4$
$(C_6H_{13})_2NH_2ClAc$
$(C_6H_{13})NH_2ClAc$
KClAc
$Ba(ClO_4)_2$
NaCl
KCl
NaClAc
LiClAc
LiCl
40
35
30
25
20
15
10
5
λ
0.01 0.01493 0.02335 0.03465 0.04475 $\sqrt[3]{c}$
10000 5000 2000 1000 500 $1/c$

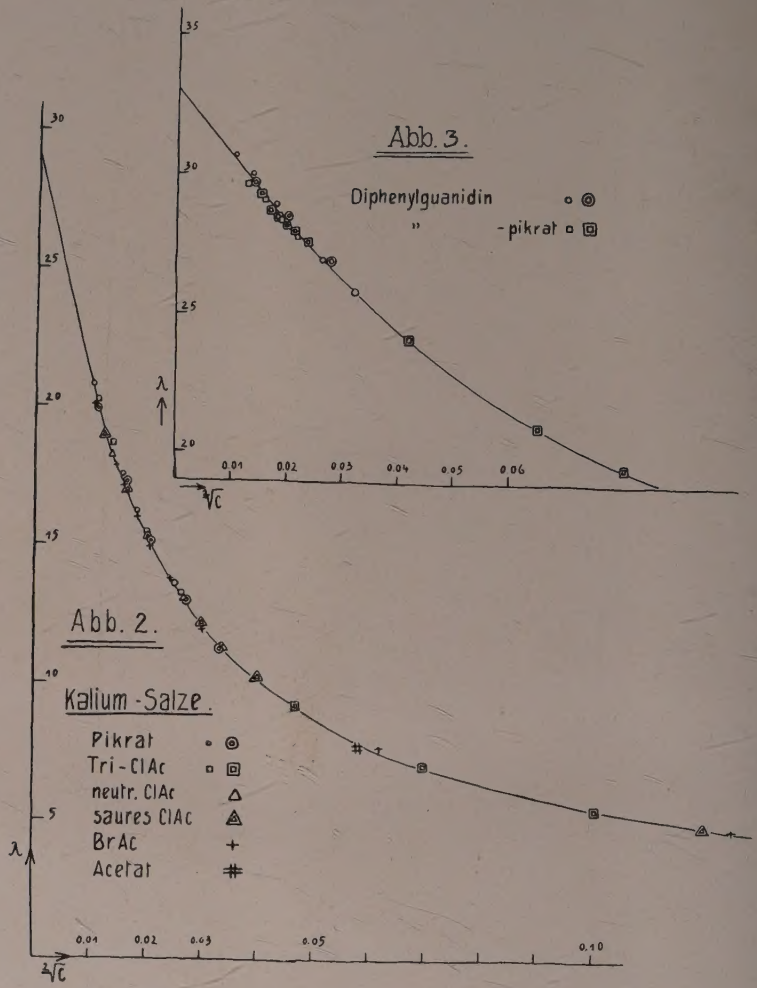
Abb. 3.
Diphenylguanidin
" - pikrat
λ
√c
Abb. 2.
Kalium-Salze.
Pikrat
Tri-ClAc
neutr. ClAc
saures ClAc
BrAc
Acetat
λ
√c